

## Керамічні матеріали на основі карбїду кремнію і шлаку феронікелевого виробництва

Методами РФА, ІЧ – спектроскопії та ЕПР досліджено процес фазоутворення при температурній обробці сумішей шлак феронікелевого виробництва – карбїд кремнію. На основі отриманих результатів показано принципову можливість отримання внаслідок випалювання кислотостійкого керамічного матеріалу, визначено оптимальний склад шихти з використанням гранульованого шлаку Побузького заводу феросплавів, що дозволяє при відносно низьких температурах випалювання отримати якісну кислотостійку кераміку.

**кислотостійка кераміка, шлак феронікелю, карбїд кремнію**

Кислотостійкість керамічних матеріалів залежить від стійкості до дії кислот наповнювача, що є структуроутворюючим компонентом і може приймати участь в процесах фазоутворення при спіканні. В виробництві кислотостійкої кераміки, крім великозернистих шамотних, все ширше використовуються дрібнодисперсні і волокнистоподібні наповнювачі, завдяки яким покращуються пружні властивості керамічних виробів. Одним з найстійкіших до дії кислоти є дрібнодисперсний карбїд кремнію.

Зараз в виробництві кислотостійких керамічних виробів на основі карбїду кремнію в якості зв'язуючого використовують кремній, вогнетривку глину тощо. Та синтез кераміки за цих умов відбувається за дуже високих температур (вище 1600 К). Для зниження енергоємності процесу краще використовувати низькоплавке, але кислотостійке і дешеве зв'язуюче, яке гарантувало б виробництво кислотостійких керамічних виробів з карбїдкремнієвими наповнювачами. В якості такого було вибрано гранульований шлак Побузького заводу феросплавів.

Гранульований шлак подрібнювали у воді до досягнення питомої поверхні  $300 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  в режимі, який описаний в [1]. В якості наповнювача вибраний високодисперсний карбїд кремнію, добутий по енергозберігаючій технології [2, 3].

Для дослідження процесу фазоутворення в системі шлак - карбїд кремнію при випалюванні сумішей в температурному діапазоні 1273- 1473 К використовували напівкількісний рентгенофазовий аналіз (РФА) (ДРОН – 3Н CuK $\alpha$  – випромінювання), метод ЕПР (SE/X 2547), ІЧ-спектроскопію (Specorol M-80). Вологопоглинання, кислотостійкість і значення границь стійкості керамічних брусків на гнучкість  $\delta_{\text{гн}}$  визначали за стандартними методами.

Рентгенівські дані свідчать, що після випалювання суміші при 1273 і 1337 К протягом 1 год. з'являється фаза геденбергиту складу  $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$ . Вміст карбїду кремнію і геденбергиту визначався співвідношенням SiC: шлак. З підвищенням температури випалювання геденбергиту стає більше. Та при  $T_{\text{вип}} = 1373 \text{ К}$  з подовженням тривалості процесу ( $t_{\text{вип}} > 4$  год) генербергиту і карбїду кремнію стає менше, але з'являється кристобалїт і підвищується його вміст. Це вказує на окислення карбїду кремнію, збагачення розплаву шлаку кремнеземом і зміну складу генербергиту в напрямку, для якого характерні менші кількості Fe і Mg. Останнє витікає зі зміни значень відстані між площинами і перерозподілу інтенсивності відображення.

ІЧ-спектри термооброблених зразків є суперпозицією спектрів геденбергиту і

карбіду кремнію. Для карбіду кремнію характерна смуга в області  $800\text{ см}^{-1}$ . Крім смуги поглинання при  $\nu \sim 1080\text{ см}^{-1}$  генербергиту, спостерігається смуга при  $\nu \sim 1200\text{ см}^{-1}$ . Наявність першої смуги вказує на формування ланцюгових структур, а другої – стрічкових структур. Такими є воластонітові ланцюжки типу  $(\text{Si}_6\text{O}_{17})_\infty$ , для яких кут  $\text{SiOSi}$  дорівнює  $180^\circ$  [4]. Інтенсивність смуг (вміст фаз) визначають значенням  $\text{SiC/шлак}$  і  $T_{\text{вип}}$ .

При збільшенні часу випалювання зразків при  $T_{\text{вип}} = 1273\text{ К}$  інтенсивність смуг, які відповідають ланцюговим і стрічковим структурам, зростає, а після  $T_{\text{вип}} = 1373\text{ К}$  вже після тригодинного витримання відмічається зменшення інтенсивності смуг поглинання генербергиту і карбіду кремнію.

Розглянемо відмінності в фазоутворенні по даним РФА і ІЧ – спектроскопії. Згідно РФА, вміст карбіду кремнію в зразках після  $T_{\text{вип}} = 1273\text{--}1373\text{ К}$  не змінюється. Та в ІЧ - спектрах карбіду кремнію стає більше після випалювання при  $1273\text{ К}$ .

Це протиріччя знімається, якщо врахувати, що з підвищенням  $T_{\text{вип}}$  частинки карбіду кремнію екрануються генербергитом, а ІЧ - спектр дає переважно інформацію про поверхневі шари матеріалу. Оскільки з підвищенням  $T_{\text{вип}}$  і  $t_{\text{вип}}$  підвищується вміст генербергиту, інтенсивність його смуг істотно зростає, а карбіду кремнію зменшується. Стрічкові структури відповідають неупорядкованій фазі, локалізованій поблизу поверхні частинок карбіду кремнію [4]. Після  $T_{\text{вип}} = 1373\text{ К}$  і  $t_{\text{вип}} > 1\text{ год}$  на фоні інтенсивної широкої смуги генербергиту  $\nu \sim 900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  смуг поглинання стрічкових структур практично не видно.

В спектрах ЕПР сумішей, як і в самому шлаку, при спіканні в діапазоні  $1273\text{--}1373\text{ К}$  спостерігається не структурне залізо і генербергит. По мірі підвищення вмісту карбіду кремнію в сумішах їх інтенсивність зменшується. Чим вища  $T_{\text{вип}}$ , тим більший сигнал, який відповідає комплексам  $\text{Fe}^{+3}$  в генербергиті, але менший сигнал, що відповідає фазі  $\text{Fe}_n\text{O}_m$ .

Враховуючи просторову макро- і мікронеоднорідність, що виникає при диспергуванні шлаку у воді [1], складність гомогенізації суміші шлак - карбід кремнію можна представити наступну схему формування суміші: агрегати із високодисперсних часток карбіду кремнію ( $\text{SiC}$ ) і частинок шлаку розподіляються в частково кристалізованому тоборморитовому гелі, який утворюється на стадії подрібнення шлаку. В центрі шлакових агрегатів зосереджені оксиди заліза. При розплавленні шлаку в ньому розташовуються агрегати із частинок карбіду кремнію і неструктурного заліза. Цю суміш потрібно розглядати як систему силікатна рідина-тверді (дисперсні) фази, а формування керамічного матеріалу – як результат одночасного твердофазного або рідинного спікання. При цьому взаємодія між оксидами заліза і силікатним розплавом, окислення поверхневих шарів частинок карбіду кремнію, зміна складу склофази супроводжується інтенсивним газовиділенням, частковим руйнуванням агрегатів, додатковою гомогенізацією суміші.

Завдяки взаємодії з розплавом скла, навкруги частинок і агрегатів  $\text{SiC}$  і  $\text{Fe}_n\text{O}_m$  формуються області, збагачені залізом (які утворюють генербергит) або оксидом кремнію. Склад продуктів взаємодії і їх концентрація повинні змінюватися від центру до периферії частинок – агрегатів. Таким чином, просторово - структурна макро- і мікронеоднорідність, закладена в вихідних компонентах суміші, повторюється, хоча з деякими змінами, на стадії їх подрібнення і випалювання. Керамічний матеріал за своїм фазовим складом і локалізацією компонентів стає макро- і мікронеоднорідним. Газовиділення через охолоджену склофазу формує специфічну корисну структуру матеріалу.

Дослідженнями фізико-механічних і хімічних властивостей керамічного матеріалу показано, що після обробки при  $1373\text{ К}$  протягом декількох годин матеріал

набуває добрих характеристик кислотостійкості, водопоглинання, границі пружності.

Отримані результати показують, що кислотостійкість і водопоглинання збільшуються зі зростанням вмісту карбиду кремнію, а  $\delta_{пр}$  зменшується. При підвищенні температури випалювання всі показники покращуються: пружність і кислотність підвищуються, а водопоглинання зменшується.

На основі отриманих даних можна стверджувати, що оптимальним є такий вміст шихти (% мас): карбід кремнію – 20-30; шлак феронікелю – 70-80. Оптимальні температури випалювання – 1373-1423 К, тривалість випалювання – 2-4 год.

## Список літератури

1. Измельчение гранулированного шлака ферроникеля для производства кислотостойкой керамики / М. В. Власова, А. А. Килимник, А. В. Голубничий, Т. О. Томила // Экотехнологии и ресурсосбережение, 1998. - №2. – с. 39-43.
2. Влияние исходного состояния компонентов в реакции карботермического восстановления кремнезема на структуру частиц карбида кремния / Л. Т. Донасевич, Н. Г. Коказей // Порошковая металлургия, 1993. - №4. – с.64-74.
3. Влияние исходного состояния компонентов синтеза в реакции карботермического восстановления кремнезема на структуру частиц карбида кремния / М. В. Власова, Л. Т. Домасевич // Порошковая металлургия, 1993. - №7. – с.54-61.
4. Лазарев А. М. Колебательные спектры и строение силикатов. – Л.: Наука, 1968. – 347с.

Методами РФА, ИК - спектроскопии и ЭПР исследован процесс фазообразования при температурной обработке смесей шлак ферроникелевого производства – карбид кремния. На основе полученных результатов показан результат обжига кислотостойкого керамического материала. Определен оптимальный состав шихты с использованием гранулированного шлака Побужского завода ферросплавов, который позволяет при относительно низких температурах обжига получить качественную кислотостойкую керамику.

The processes of new phases formation during temperature treatment of the mixture granulated slag of ferronickel production – silicon carbide was studied by X- ray diffraction, IR-spectroscopy, EPR method. The investigations performed show the principle possibility to obtain acid – proof ceramic by sintering. The optimum composition of mixture on base of granulated slag of Pobuzkye ferroalloys plant is defined which allows with rather low temperatures to receive qualitative acidproof ceramics by sintering.

**УДК 334.716**

**А.Б Немченко, доц., канд. екон. наук, Т.А. Немченко, пошукач**  
*Кіровоградський національний технічний університет*

## Оцінка сучасного розвитку інноваційної діяльності промислових підприємств Кіровоградської області

У статті проаналізовано динаміку основних показників розвитку інноваційної діяльності промислових підприємств Кіровоградської області  
**інноваційна діяльність, показники та оцінка розвитку інноваційної діяльності промислових підприємств Кіровоградської області**